

## 次世代高輝度無機発光材料の設計

著者	窪田 俊一, 山根 久典, 遠藤 忠, 島田 昌彦
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	54
号	1/2
ページ	61-70
発行年	1999-03-26
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/34143">http://hdl.handle.net/10097/34143</a>

# 次世代高輝度無機発光材料の設計

窪田 俊一<sup>\*</sup>, 山根 久典<sup>\*</sup>, 遠藤 忠<sup>\*\*</sup>, 島田 昌彦<sup>\*</sup>

Design of high luminous inorganic materials for next generation

By Shun-ichi KUBOTA, Hisanori YAMANE, Tadashi ENDO and Masahiko SHIMADA

## 1. はじめに

インターネット, 情報ハイウェイ構想などに見られるように社会の高度情報化に伴い, 巨大な情報網と人間とを最終的に結びつける媒介 (マン-マシンインターフェイス) としての表示素子・装置はますます重要になっている. 聴覚からの情報伝達が“一次元的”であるのに対して, ディスプレイを用いた, すなわち人間の視覚を介した情報伝達の場合, 形, 大きさ, 色など瞬時に得られる情報が“多元的”であり, 時間当たりの情報伝達量は聴覚の場合のそれよりも著しく多くなる. 情報網が人間に伝える単位時間当たりの情報量が益々多くなる現代において, ディスプレイは必要不可欠な存在である. またコンピューターからの情報, 放送からの情報, ビデオからの情報等が複雑に融合し合うようになった情報のマルチメディア化がディスプレイの重要性の増加に益々拍車をかけている. このようにディスプレイの重要性が増し, 情報の形態が変化する中, ディスプレイの具体的な機能に関して従来の主役であった CRT (Cathode-Ray Tube, いわゆるブラウン管) では満たせないような要求が生じてきた. それがディスプレイの大形化, 薄型化, 高精細度化である. 大形化のニーズを満たすディスプレイとして, 受像管面の高輝度カラーテレビ画像をレンズで拡大して大形のスクリーンに投影する投射形テレビがある<sup>1)</sup>. また CRT とは全く異なった方法で蛍光体を励起する大形ディスプレイがプラズマディスプレイパネル, PDP (Plasma Display Panel) である. プラズマディスプレイは2枚の面板に挟まれた狭い密閉ガス空間に微小間隔の電極を配置して, 放電に基づく発光で表示を行う<sup>1)</sup>. このため大形化に加え薄型化が可能であり, 投射形テレビに代わる大形テレビ, すなわち大画面壁掛けテレビとして現在脚光を浴びているディスプレイである. 一方, 高精細度化の要求に答えるディスプレイとしてはハイビジョンテレビがある. ハイビジョンテレビは蛍光面のドットピッチが従来の CRT に比べて非常に小さく, また画面もやや大形である<sup>2)</sup>. これら以外, 液晶ディスプレイに代わるものとしフィールドエミッションディスプレイ, FED (Field Emission Display) の研究が最近盛んである. フィールドエミッションディスプレイは, 電界放出電子を用いて蛍光体を電子線励起させるディスプレイである. 視野角, 動画対応の点で液晶ディスプレイよりも優れた性能を示している<sup>3)</sup>.

ハイビジョンは実際, 専用の放送が行われ, プラズマディスプレイは大手電気メーカーが一斉に市販を開始し, フィールドエミッションディスプレイは特定のサンプル出荷を開始している.

---

平成10年10月23日受理

<sup>\*</sup> 東北大学素材工学研究所

<sup>\*\*</sup> 東北大学大学院工学研究科

これら次世代を担うディスプレイの大半が蛍光体を用いた自己発光型であることは、ディスプレイ構成部品としての蛍光体の役割は依然として大きいことを物語っている。現在ディスプレイに用いられている蛍光体を表1に示す<sup>4)</sup>。無機材料の場合母体となる結晶に発光中心となる付活剤

**Table 1** Some Phosphors for Displaies

Colour	Phosphor
red	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$
	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$
	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$
green	$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$
	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$
	$\text{Zn}(\text{Al,Ga})_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$
	$\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$
blue	$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$
	$\text{ZnS}:\text{Ag,Cl}$
	$\text{ZnS}:\text{Ag}$
	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$

を導入していく。化学組成は  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  と書かれこの場合  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  が“母体”， $\text{Eu}^{3+}$  が“付活剤”となる。さて先に述べた次世代ディスプレイも完全無欠ではなく新技術ゆえの数々の問題点を抱えている。ハイビジョンテレビや投射形テレビの主な問題点は、従来のCRTの場合よりも更に高電流密度の電子線で蛍光体層を励起する必要性からくる、蛍光体の“明るさの飽和現象”である<sup>5)</sup>。これは蛍光体の励起電流密度を増加させると通常これに伴い発光強度も増加するが、ある臨界値を超えると電流密度を増加させても発光強度が飽和してしまう現象である。高電流密度下での明るさの飽和現象は、蛍光体中の付活剤濃度を低く抑えなければならぬことに原因があるとされる。しかし発光イオンを高濃度に母結晶中に固溶置換しようとする

と、付活剤濃度の増加とともに、発光強度の低下する“濃度消光”と呼ばれる現象が生ずる<sup>4)</sup>。これはある値以上に発光イオンの濃度を高めるとかえって発光強度が低下してしまう現象である。またフィールドエミッションディスプレイにおいてはカラー化、すなわち低電圧で高効率を示す蛍光体が存在しないことが最大の問題点となっている。プラズマディスプレイにおいては消費電力が高いことが問題点となっている。この問題点は一見蛍光体とは無関係であるように見えるが、蛍光体の発光効率を上げることが消費電力を下げる有効な手段であり、各メーカーとも蛍光体の改良で問題の解決を図ろうとしている<sup>6)</sup>。このように励起方法などディスプレイの蛍光体以外の技術は飛躍的に進歩しているが、これに蛍光体の研究開発が追いついていないのが現状である。

## 2. 蛍光体中の量子力学的現象とその解析

ここで現在蛍光体が抱える問題点を量子力学的観点から考察してみよう。蛍光体の発光機構は局在中心による発光の場合、大きく二つに分けられる<sup>7)</sup>。一つはイオンの内部で電子状態が変化する際に蛍光が放出される場合。希土類イオンの付活剤がこれの典型的な例である。発光に関与するイオンの電子が4f電子のようにその外側にある5s<sup>2</sup>, 5p<sup>6</sup>電子によって遮蔽されている場合、そのエネルギー位置は環境にあまり依存せず固有の値をとる。このため発光スペクトルは一連の線状群となり、相対強度比に違いはあるものの各ピークの位置はほとんど母体によって変わることはない。周囲を他の電子によって遮蔽されていない5d電子のような電子が発光に関与している場合、そのエネルギー位置は母体によって大きく変化する。このため発光スペクトル中のピークはブロードなものとなる。二つ目の発光機構は  $\text{ZnS}:\text{Ag, Cl}$  などのように、半導体中のドナーからアクセプターへ電子が移動するのに伴い発光が生じる場合である<sup>8)</sup>。  $\text{ZnS}:\text{Ag, Cl}$  中のSサイトに位置するClが電子を捉えるドナーとして働き、Znサイトに位置するAgが正孔を捉えるアクセプターとして働く。この電子と正孔が結合することで蛍光が放出される。

励起の為のエネルギーが全てこれらの発光機構を介して蛍光に変換されれば問題はない。しか

しここに蛍光体の抱える重要な問題が存在する．それが前述した濃度消光である．濃度消光は結晶中で起こる励起エネルギーの移動によって起こる．この励起エネルギーの移動は，ZnS:Ag, Clなどの半導体的結晶中では電子・正孔対や励起子などの粒子，あるいは準粒子によって行われる．一方， $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ， $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ などの酸化物，酸素酸塩中では二つの離れた発光中心の間に量子論的共鳴が生じ，これによって励起エネルギーが移動する，すなわち“共鳴伝達”により励起エネルギーの移動が行われる<sup>9)</sup>．以下この共鳴伝達による濃度消光に注目する．共鳴伝達には二つのイオン間での静電的クーロン相互作用による“多極子間相互作用”や電子雲の重なりによって生じる“交換相互作用”などがある．これら二つの相互作用の伝達確率はそれぞれ以下に示す式で表される．

・多極子間相互作用<sup>10)</sup>

距離  $R$  を隔てて  $D$  (ドナー) と  $A$  (アクセプター) があるとき，その間の相互作用は核と電子のクーロン相互作用の和で，双極子，四重極子などの間に働く相互作用の和として表すことができる．「双極子-双極子」相互作用，すなわち共鳴伝達に際して  $D$  と  $A$  のおのおのの中での遷移が双極子遷移であるとき，エネルギー移動の確率  $P_{DA}(\text{dd})$  は (1) 式で表される．

$$P_{DA}(\text{dd}) = \frac{3c^4\hbar^4}{4\pi n^4 R^6} \cdot \frac{\sigma_A}{\tau_A} \int \frac{f_D(E)F_A(E)}{E^4} dE \quad (1)$$

$c$ : Velocity of light

$\hbar$ :  $h/2\pi$  ( $h$ :Plank constant)

$n$ : Refractive index

$R$ : Distance between  $D$  and  $A$

$\sigma$ : Absorption cross-section

$\tau$ : Radiative decay time

$f_D(E)$ : Area under the absorption band of  $D$

$F_A(E)$ : Area under the emission band of  $A$

このようにそれぞれ双極子-双極子，双極子-四重極子，四重極子-四重極子の各相互作用は  $R^{-n}$  ( $n$ : 6, 8, 10) に比例して起こるとされる．

・交換相互作用<sup>11)</sup>

$D$  と  $A$  が近接している場合は，両者の電子雲（波動関数）に重なりが生じ，量子論的交換相互作用によるエネルギー移動が可能となる．そのエネルギー移動の確率  $P_{DA}$  は (2) 式で示される．

$$P_{DA}(\text{ex}) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) K^2 \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \int f_D(E)F_A(E)dE \quad (2)$$

$K$ : Constant with the dimension of energy

$\hbar$ :  $h/2\pi$  ( $h$ :Plank constant)

$R$ : Distance between  $D$  and  $A$

$L$ : Effective average Bohr radius for the excited and ground states of  $D$  and  $A$

これらの式から、二つの相互作用の伝達確率ともイオン間距離に依存し、付活剤イオン間距離が拡大するほど起こり難くなることがわかる。すなわち蛍光体中の付活剤イオンの濃度が低い場合はイオン間距離が長いためエネルギー移動は起こり難くなるが、濃度が増加するに従いイオン間距離が短くなりエネルギー移動を起こし易くなる。励起エネルギーが複数の付活剤イオン間を移動することを励起エネルギーの“拡散”または“回遊”と呼ぶ<sup>12)</sup>。回遊した励起エネルギーが最終的に付活剤イオンに捉えられ蛍光に変換されれば問題はないが、結晶中の不純物や欠陥に捉えられると熱などに変換されてしまう。これが濃度消光のメカニズムである。

蛍光体中の付活剤濃度を増加させることができないという事態は、発光強度を増加させることができないばかりでなく、励起源として蛍光体表面に照射された電子や紫外線が付活剤イオン以外の構成元素に当たった場合、励起エネルギーをトラップしたり蛍光体に体色をもたらす欠陥などのキラーセンターが生成する場合があります、この点からも蛍光体中の単位体積当たりの付活剤イオン濃度を増加させる必要がある。

付活剤イオン間距離に加えて、“付活剤イオン配置の次元性”も濃度消光に影響を与えるパラメーターの一つと考えられている<sup>13)</sup>。三次元中のある一つの方向の付活剤イオン間距離が短い場合、すなわち結晶中において付活剤イオンが、酸素イオンもしくは加えて他のカチオン、を介して直鎖を形成している場合これを一次元に配列していると言う。ある一つの方向の付活剤イオン間距離が長い場合、すなわち結晶中において付活剤イオンが、酸素イオンもしくは加えて他のカチオンを介して層を形成している場合これを二次元に配列していると言う。全ての方向の付活剤イオン間距離が等しい場合は三次元に配列していると言う。図1に単純化した各次元での付活剤イオンの配置のモデルを示す。いま全ての次元のモデルにおいて、励起エネルギーがAからBに移動したところであり、付活剤イオン間距離は全て等しいと仮定する。一次元の場合Bにいる励起エネルギーがAに戻る確率は1/2。新しいサイトに移動する確率は1/2である。二次元の場合励起エネルギーがAに戻る確率は1/4。新しいサイトに移動する確率は3/4であり、三次元の場合Aに戻る確率は1/6。新しいサイトに移動する確率は5/6である。これより励起エネルギーの単位時間当たりに結晶中を移動する体積は一次元、二次元、三次元の順で増加する。結晶中の単位体積当たりのキラーサイトとして働く欠陥、不純物の濃度が等しいとすれば、移動できる体積が大きいほどこれらのキラーサイトに励起エネルギーがトラップされる確率が高くなる。すなわち蛍光体中で付活剤イオンが一次元、二次元といった低次元で配置されていればより濃度消光を起こし難くなると考えられている。

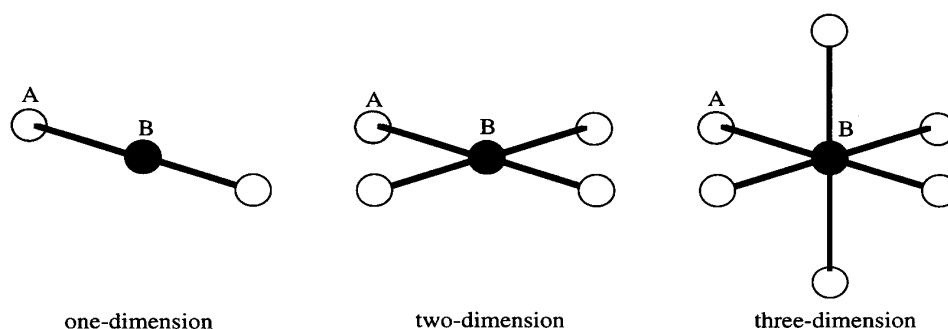


Fig. 1 Arrangement of activators

励起光遮断後の発光強度の時間変化，すなわち発光減衰曲線は蛍光体中の励起エネルギーの回遊についてさまざまな情報をもたらしてくれる．図2に発光減衰曲線を模式的に描くが，一般に発光減衰曲線の初期部分はドナー（D）→アクセプター（A）のエネルギー伝達が支配的であるが，その後はD-D間のエネルギー回遊が支配的となることが知られている．後述の部分のデータに付活剤イオンの配置の次元性と距離を考慮した近似式を用いるとエネルギー回遊に関するアクセプター濃度，移動確率など種々のパラメーターが得られ，定量的な考察ができる．各次元性に対応した近似式は以下に示す通りである．

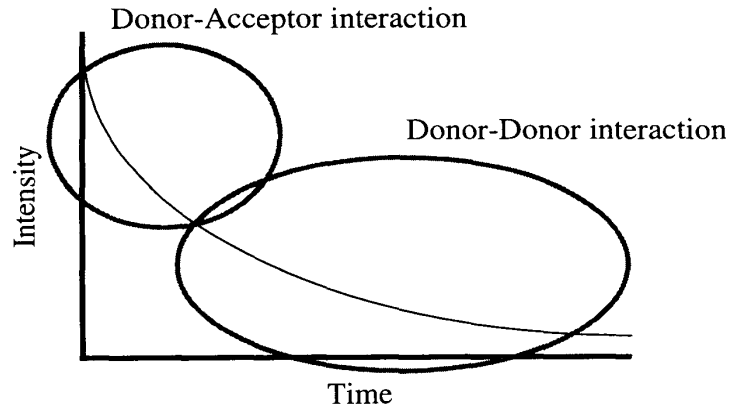


Fig.2 Schematic emission decay curve

一次元的回遊<sup>14)</sup>

$$I(t) = I(0) \exp \left[ (-p_r t) - 3 \left( \frac{\pi_2 N_a^2 P t}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (3)$$

$p_r$ : Radiative decay rate

$N_a$ : Acceptor concentration

$P$ : Donor-donor transfer probability

二次元的回遊<sup>14)</sup>

$$I(t) = I(0) \frac{\exp(-p_r t)}{4\pi N_a a^{-2} D t} \quad (4)$$

$p_r$ : Radiative decay rate

$N_a$ : Acceptor concentration

$a$ : Nearest-neighbour distance

$D$ : Diffusion constant

三次元的回遊<sup>15)</sup>

$$I(t) = I(0) \exp(-p_r t) \times \exp \left[ -\frac{4}{3} \pi^{\frac{3}{2}} N_a (Ct)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1 + 10.87x + 15.50x^2}{1 + 8.743x} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \quad (5)$$

$p_r$ : Radiative decay rate

$D$ : Diffusion constant

$N_a$ : Acceptor concentration

$C$ : Coupling constant for donor-acceptor interaction

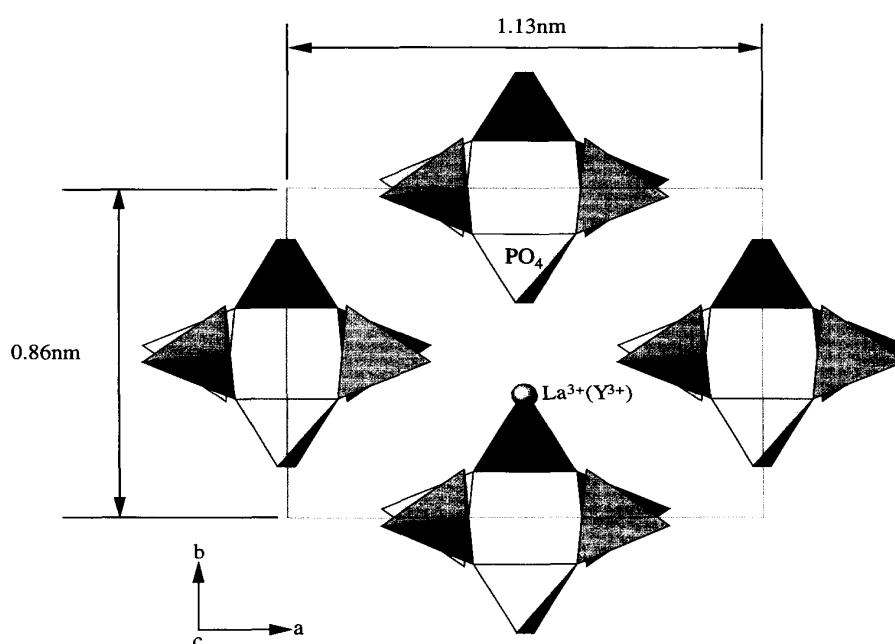
### 3. 高濃度型高輝度蛍光体の材料設計

付活剤イオン間の距離とその配置の次元性に注目した蛍光体の設計については数々の試みがなされている. 表2に付活剤イオンとして赤色発光を示す  $\text{Eu}^{3+}$  イオンを用いた例について,  $\text{Eu}^{3+}$  間距離, 配置の次元, 固溶体の臨界濃度, 移動確率, 拡散係数をまとめた<sup>16~23)</sup>.

**Table 2** Experimental data on  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  separation  $a$ , dimensionality of  $\text{Eu}^{3+}$  sublattice  $d$ , critical concentration  $x_c$  transfer probability  $P$ , and diffusion constant  $D$  of  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphors.

Compound	$a(\text{nm})$	$d$	$x_c$	$P(\text{s}^{-1})$	$D(\text{cm}^2/\text{s})$	Ref.
$\text{NaEuTiO}_4$	0.37	2	0.3	$5.8 \times 10^7$	$2 \times 10^{-8}$	16)
$\text{EuMgB}_5\text{O}_{10}$	0.40	1	0.85	$10^7$	—	17)
$\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$	0.39	1	—	$10^7$	—	18)
$\text{EuOCl}$	0.37	2	0.1	$1.7 \times 10^6$	$5.8 \times 10^{-10}$	19)
$\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	0.59	3	0.3	$1.3 \times 10^6$	$8 \times 10^{-10}$	20)
$\text{EuP}_3\text{O}_9$	0.42	1	1.0	$7 \times 10^5$	—	21)
$\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$	0.62	2	1.0	$1.2 \times 10^6$	$1.2 \times 10^{-9}$	22,23)

斜方晶  $\text{YP}_3\text{O}_9$  は図3に模式的に示した  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  と同様の結晶構造を持つ<sup>24)</sup>. この結晶中において  $\text{La}^{3+}$ , ( $\text{Y}^{3+}$ ) イオンは周囲を  $\text{PO}_4$  多面体によって互いに遮蔽され,  $c$  軸方向に最近接イオ



**Fig.3** Crystal structure of  $\text{LaP}_3\text{O}_9$

ン間距離が、0.42nm の直鎖を形成し、鎖間距離は 0.73nm となる。EuP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> の場合、Eu<sup>3+</sup> イオンは結晶中に一次元に配置されていることになる。その結果エネルギー回遊によって励起エネルギーがトラップに出会う確率が減少したことに加えて、やや長い Eu<sup>3+</sup> イオン間距離によって共鳴伝達が抑制され、臨界濃度が高くなったと考えられている。

LaTa<sub>7</sub>O<sub>19</sub> は図4に示すような結晶構造を持っている<sup>25)</sup>。LaO<sub>8</sub> 多面体は TaO<sub>8</sub> 多面体によって互いに遮蔽されている。この LaO<sub>8</sub> 多面体と TaO<sub>8</sub> 多面体を含む層は、TaO<sub>7</sub> 多面体が形成する二重層によって互いに遮蔽されている。このため3価の付活剤イオンが置換される La<sup>3+</sup> イオン間距離は 0.62nm と他の蛍光体の母体の場合と比べて長く、La<sup>3+</sup> イオンを含む層間距離は約 1nm となり、見かけ上、La<sup>3+</sup> イオンは二次元的に配置されているものとみなすことができる。図5に La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Ta<sub>7</sub>O<sub>19</sub> の赤色発光強度の Eu<sup>3+</sup> イオン濃度依存性を、La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> と比較して示した。LaAlO<sub>3</sub> は La<sup>3+</sup> イオンサイト配置が三次元であり、イオン間距離は 0.37nm である。これより La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Ta<sub>7</sub>O<sub>19</sub> においては濃度消光の原因となる発光イオン間での共鳴伝達によるエネルギー回遊が抑制され、濃度消光の始まる発光イオンの濃度、すなわち“臨界濃度”が他の発光材料に比べて著しく高くなっているのがわかる。また表3に示すように単位体積当たりの付活剤イオン個数も既存の蛍光体よりも高くなっているのがわかる<sup>26)</sup>。

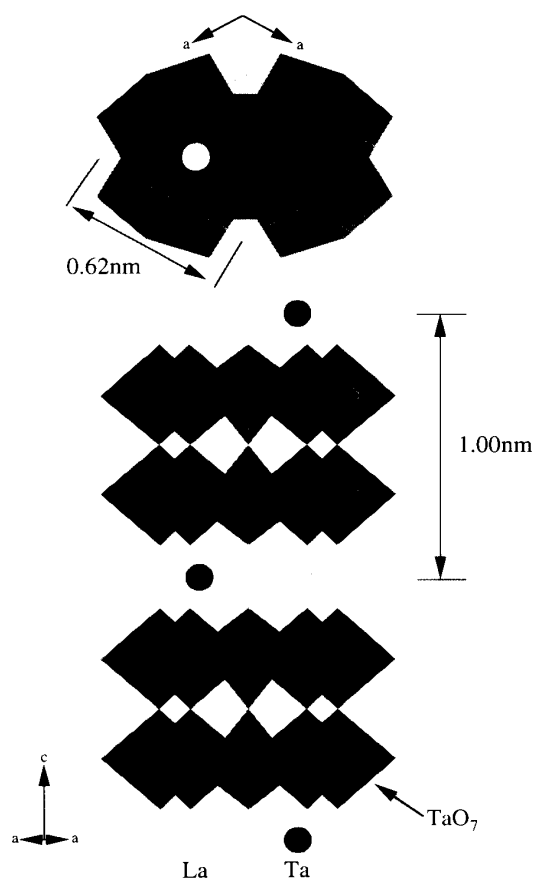


Fig.4 Crystal structure of LaTa<sub>7</sub>O<sub>19</sub>

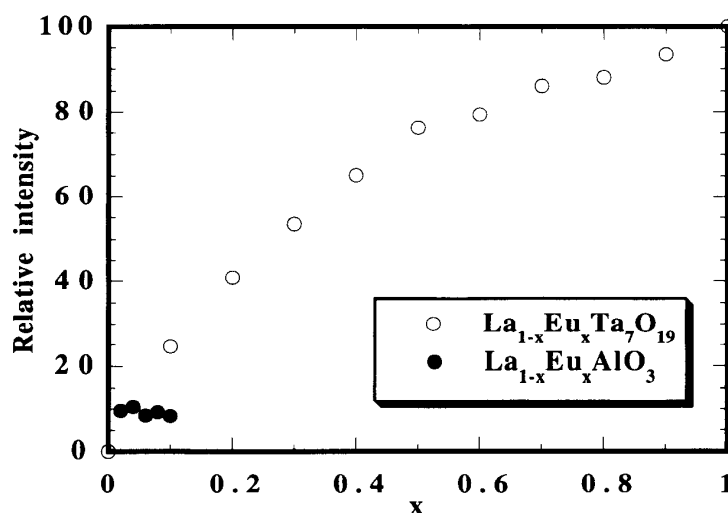


Fig.5 Concentration dependence of Eu<sup>3+</sup> emission intensity in La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Ta<sub>7</sub>O<sub>19</sub> and La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub>



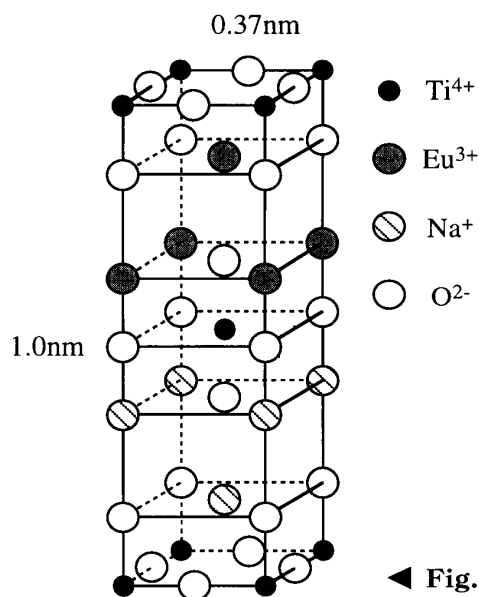
**Table 3** Experimental parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphors, critical concentration  $x_c$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  number at  $x_c$

Compound	$x_c$	$C_0 (\times 10^{21}/\text{cm}^3)$
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$	0.08	1.8
$\text{YVO}_4$	0.2	2.8
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.2	2.8
$\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$	1.0	3.0

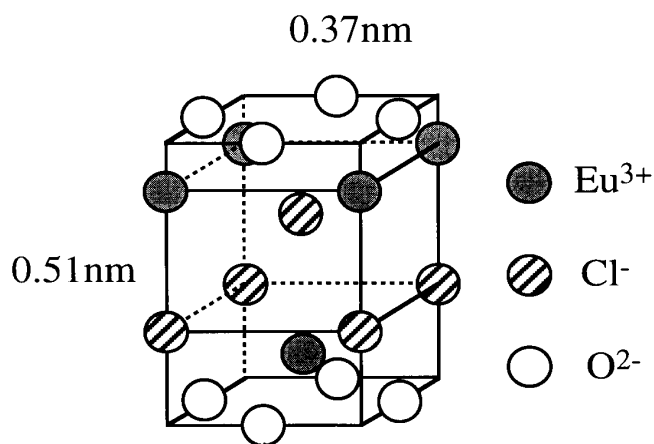
$\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  の発光減衰曲線を完全な二次元的回遊の近似式, (4) 式を用いての近似を試みた. しかし発光減衰曲線は (4) 式を用いて解析することができなかった. このことから,  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  におけるエネルギー回遊は, 完全な二次元的回遊ではないことがわかった<sup>23)</sup>.

図6に  $\text{NaEuTiO}_4$  の結晶構造を示す<sup>16)</sup>. (4) 式を満足する完全な二次元的エネルギー回遊の  $\text{NaEuTiO}_4$  では,  $\text{Eu}^{3+}$  イオン間距離は, 同一層内で 0.37nm, 層間で 1.0nm である. いま  $\text{Eu}^{3+}$  イオン間での相互作用は単純に双極子-双極子によるものであるとして, その確率は距離,  $R$  の  $-6$  乗に比例すると仮定すると, 層内でのエネルギー移動は層間での場合よりも380倍起こりやすいことになる.

一方, 図7に示す  $\text{EuOCl}$  での  $\text{Eu}^{3+}$  間距離は, 同一層内で 0.37nm, 層間で 0.51nm となり,  $\text{Eu}^{3+}$  は二次元的に配置されている<sup>21)</sup>. しかしながらこの発光減衰曲線を(4)式を用いて解析することはできなかったと報告されている. この蛍光体では層内でのエネルギー移動の確率は, 層内の方が層間よりも6.9倍起こりやすくなる. このため Berdowski らは, 完全な二次元的回遊ではない, 部分的に三次元的回遊を含んだ準二次元的な回遊であると仮定して,  $\text{EuOCl}$  中のエネルギー回遊を考察している<sup>21)</sup>. (5) 式を用いて発光減衰曲線から求めた拡散係数,  $D$  に, (6) 式を用いて二次元的な拡散を算出した.



◀ Fig.6 Crystal structure of  $\text{NaEuTiO}_4$



▲ Fig.7 Crystal structure of  $\text{EuOCl}$

$$D = (D_{\text{intra}} - D_{\text{intra}})^{\frac{1}{2}} D_{\text{intra}}^{\frac{1}{2}} / \tanh^{-1} \left( 1 - \frac{D_{\text{inter}}}{D_{\text{intra}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$D_{\text{intra}}$ : Diffusion constant in the layer

$D_{\text{inter}}$ : Diffusion constant between the layers

$$P = \frac{nD}{a^2} \quad (7)$$

$n$ : 6 for three-dimensional and 4 for two-dimensional activator sublattices

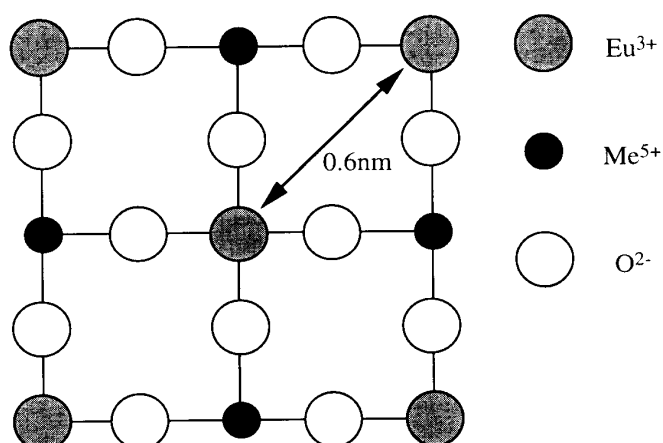
$a$ : Nearest-neighbour distance

$D$ : Diffusion constant

$\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  においては面内での移動確率は面間の32.2倍と求まった．そこで  $\text{EuOCl}$  と同様，準二次元的なエネルギー回遊が起こっているものと仮定して解析を行った．

その結果 (5) 式で近似することができた．表2より最近接  $\text{Eu}^{3+}$  間距離が長く，より低次元に  $\text{Eu}^{3+}$  が配置されている蛍光体の方が，最近接  $\text{Eu}^{3+}$  間移動確率， $P$  が小さくなり，濃度消光を起こす臨界濃度が高くなることがわかった．

付活剤イオン間距離，その配置の次元性に加えて，付活剤イオンの結合角度が重要になる場合がある． $\text{Ba}_2\text{GdMeO}_6$  ( $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) は図8に示すような歪みペロブスカイト型構造をもつ<sup>27)</sup>． $\text{Eu}^{3+}$  イオンが付活されるサイト，すなわち  $\text{Gd}^{3+}$  イオン間距離は約 0.6nm である．これは他の蛍光体母結晶の場合と比較すると， $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  と同様比較的長い距離を有する．しかしながら紫外線励起における  $\text{Eu}^{3+}$  付活蛍光体， $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_6$  の臨界濃度が  $x=0.2$  と他の同様なイオン間距離を持つ蛍光体と比較すると低い値となる．臨界濃度の低くなる理由としては， $\text{Eu}^{3+}$  間の  $\text{TaO}_6^{7-}$  八面体を介した交換相互作用によって励起エネルギーが失われてしまうためと考えられている． $\text{Ba}_2\text{EuTaO}_6$  中において  $\text{Eu}^{3+}$  イオンは  $\text{TaO}_6^{7-}$  八面体によって互いに遮蔽されている．



**Fig.8** (100) face of the ordered perovskite  $\text{Ba}_2\text{GdMeO}_6$

$\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ta}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  角度は図8に示すように  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  となっている．このときの  $\text{Ta}^{5+}$  イオンの最低空軌道， $d_{x^2-y^2}$  の方向性を考慮すると軌道が重なることから， $\text{Ta}^{5+}$  イオンを介在とした  $\text{Eu}^{3+}$  イオン間での“超交換相互作用”が生じ， $\text{Eu}^{3+}$  イオン間距離が長いにもかかわらず濃度消光が始まるものと説明している．このような例は  $\text{YTbO}_4:\text{Tb}^{3+}$  にもみられる<sup>28)</sup>．シーライト型 ( $\text{CaWO}_4$ ) 構造をもつ母結晶での  $\text{Tb}^{3+}$  の臨界濃度は  $x=0.35$  である．しかしこ

れと関連構造のフェルグソナイト (歪みシーライト) 構造からなる  $\text{YTbO}_4$  では臨界濃度が  $x=0.2$  と低下してしまう. これもやはり  $\text{Tb}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ta}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Tb}^{3+}$  の超交換相互作用によるものと解釈されている.  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  中においては  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ta}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  角度が上記の条件を満たさないため,  $\text{Eu}^{3+}$  イオン間での超交換相互作用は抑制されていると考えられる.

#### 4. おわりに

無機発光材料の設計指針の一つをディスプレイ用蛍光体を例にとって解説した. ここで述べた以外にも蛍光体の抱える問題は多く, また設計指針もここに示したものばかりではない. 量子井戸効果を利用したナノサイズ蛍光体など, 母体の結晶構造以外の面からも数々のアプローチがなされている.

材料の特性の発現が, 材料中の量子力学的現象に帰因していることを考えれば, 量子力学的現象に大きな影響を与えるその結晶構造に注目することは大変重要であるように思われる. 結晶構造とその構成元素によって材料中の量子力学的現象を操作するような材料設計の指針がより明確に示されれば, 発光材料ばかりでなく電子, 磁気材料などの他の無機機能性材料の研究開発にも多大な影響を与えることになるだろう.

#### 文 献

- 1) 野々垣三郎, 山元 明, ディスプレイ材料, 大日本図書, p21 (1995).
- 2) 山崎映一, セラミックス **20** (1985) 569.
- 3) 伊藤茂生, 化学と工業 **50** (1997) 1011.
- 4) 蛍光体同学会 編, 蛍光体ハンドブック, オーム社, P10.
- 5) 西村俊夫, 日本の科学と技術, **24** (1983) 62.
- 6) 日刊工業新聞, 1998年2月24日付
- 7) 蛍光体同学会 編, 蛍光体ハンドブック, オーム社, P111.
- 8) 野々垣三郎, 山元 明, ディスプレイ材料, 大日本図書, p20 (1995).
- 9) 蛍光体同学会 編, 蛍光体ハンドブック, オーム社, P74.
- 10) Th. Förster, Ann. Physik, **2** (1948) 55.
- 11) D. Dexter, J. Chem. Phys., **21** (1953) 836.
- 12) 蛍光体同学会 編, 蛍光体ハンドブック, オーム社, P78.
- 13) 山元 明, 応用物理, **42** (1973) 1246.
- 14) G. Blasse, J. Less. Common Met., **112** (1985) 1.
- 15) M.Yokota and O.Tanimoto, J. Phys. Soc.Jpn., **22** (1967) 779.
- 16) P.A.M. Berdowski and G.Blassee, J.Lumin., **29** (1984) 243.
- 17) M.Buijs and G.Blassee, J.Lumin., **34** (1986) 263.
- 18) Fu Wen Tian, C.Fouassier and P.Hagenmuller, J.Phys. Chem. Solids, **48** (1987) 245.
- 19) P.A.M. Berdowski, J.Van Herk and G.Blassee, J.Lumin., **34**, (1985) 9.
- 20) F.Kellendonk and G.Blassee, J.Chem. Phys., **75** (1981) 561.
- 21) M.Buijs and G.Blassee, J.Lumin., **39** (1988) 323.
- 22) S.Kubota, T.Endo, H. Takizawa and M. Shimada, J. Alloys. Comp., **217** (1995) 44.
- 23) S.Kubota, T.Endo, H. Takizawa and M. Shimada, J. Alloys. Comp., **241** (1996) 16.
- 24) H.Y.-P. Hong, Acta Cryst., **B30** (1974) 468.
- 25) B.M. Gatehouse, J.Solid State Chem., **27** (1979) 209.
- 26) C.Fouassier, B.Sanbat and P. Hagenmuller, J. Lumin., **23** (1981) 405.
- 27) G. Blasse, J. Chem. Phys., **46** (1967) 2583.
- 28) G.Blassee and A.Brill, Philips Res. Repts., **22** (1967) 481.